



BIOSSORÇÃO DE Pb²⁺ EM BIOCÁRVÃO OBTIDO DO ENDOCARPO DO CAJÁ (*Spondias mombin*)

BIOSORPTION OF Pb²⁺ IN BIOCHAR OBTAINED FROM THE CAJÁ ENDOCARP (*Spondias mombin*)

Antonio José Ferreira Gadelha^{1*}, Clarice Oliveira da Rocha¹, Hiago Aristides da Silva²,
Francisco Ferreira Batista², José Manuel Amâncio da Silva³

¹Instituto Federal da Paraíba – IFPB, Campus Campina Grande, Paraíba, Brasil

²Instituto Federal da Paraíba – IFPB, Campus Sousa, Paraíba, Brasil

³Universidade Federal da Paraíba – UFPB, PPGQ, Paraíba, Brasil

*Autor correspondente: e-mail: antonio.gadelha@ifpb.edu.br

Resumo

Este trabalho investigou a biossorção de íons Pb²⁺ em biocarvão obtido a partir do resíduo do endocarpo do fruto da cajazeira (*Spondias mombin* L.) em sistema de banho finito. O biossorvente foi obtido através da carbonização controlada da biomassa do fruto do cajá após despulpamento. A concentração residual dos íons Pb²⁺ foi determinada por titulometria de complexação. Realizou-se ensaios de adsorção utilizando 100 mL de solução do íon metálico sob agitação constante. Foram avaliados os efeitos de alguns parâmetros operacionais como massa de adsorvente (0,1 a 0,5 g), pH (4,0 a 10,0) e agitação (10 a 50 rpm), por meio de um planejamento composto central (2³) com 3 repetições no ponto central. Verificou-se que as variáveis que mais afetam o processo de adsorção são o pH seguido da massa de adsorvente, atingindo uma remoção máxima de 86,75% de Pb²⁺. Dados da cinética de adsorção do íon metálico apresentaram um bom ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem (R=0,9773) e pseudo-segunda-ordem (R = 0,9909), sendo que o equilíbrio é rapidamente atingido em torno de 5 min a partir do início do processo adsorptivo.

Palavras-Chave: Adsorção; Adsorvente de baixo-custo; Resíduo agroindustrial; Metais pesados.

Abstract

This work investigated the biosorption of Pb²⁺ ions in biochar obtained from the endocarp residue of the cashew fruit (*Spondias mombin* L.) in a finite bath system. The biosorbent was obtained through the controlled carbonization of the biomass of the cajá fruit after pulping. The residual concentration of Pb²⁺ ions was determined by complexation titrimetry. Adsorption tests were performed using 100 ml of metal ion solution under constant agitation. The effects of some operational parameters were evaluated, such as adsorbent mass (0.1 to 0.5 g), pH (4.0 to 10.0) and agitation (10 to 50 rpm), through central composite planning (2³) with 3 repetitions at the central point. It was found that the variables that most affect the adsorption process are pH followed by the mass of adsorbent, reaching a maximum removal of 86.75% Pb²⁺. Metal ion adsorption kinetics data showed a good fit to the pseudo-first order (R = 0.9773) and pseudo-second order (R = 0.9909) models and that the equilibrium is quickly reached around 5 min from the beginning of the adsorptive process.

Key words: Adsorption; Low-cost adsorbent; Agroindustrial waste; Heavy metals.



INTRODUÇÃO

O crescente avanço industrial em todo planeta promove uma significativa melhoria na qualidade de vida da população, porém, geralmente esse desenvolvimento tecnológico traz consigo sérios impactos para o meio ambiente, especialmente aos recursos hídricos. Muitos processos industriais utilizam diferentes soluções contendo metais pesados para agregar novas características a seu produto final. A maioria das soluções contendo metais pesados usadas para esse fim são descartadas como efluentes. Ao serem descartadas no meio ambiente, esses poluentes podem causar danos a toda cadeia alimentar e, como os seres humanos estão no topo, são mais susceptíveis à exposição de níveis mais altos de contaminação [1].

De acordo com [2], com o rápido desenvolvimento de indústrias como instalações de galvanização de metais, operações de mineração, indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, indústrias de papel e pesticidas, etc., as águas residuárias contendo metais pesados são direta ou indiretamente despejadas no meio ambiente num ritmo cada vez maior, especialmente nos países em desenvolvimento. Ao contrário dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular em organismos vivos e muitos íons de metais pesados são conhecidos por serem tóxicos ou cancerígenos. Metais pesados tóxicos de particular preocupação no tratamento de águas residuais industriais incluem zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e cromo.

Esses metais constituem espécies não biodegradáveis, tóxicas, carcinogênicas e que podem se acumular em tecidos vivos e na cadeia alimentar, causando diversas doenças e distúrbios, quando consumidos, podendo causar danos em vários órgãos do corpo, como pulmões, rins, estômago e até cérebro. Por isso, devem ser removidos antes da descarga e lançamento do efluente em corpos receptores. A remoção desses resíduos de efluentes aquosos por métodos convencionais é difícil, devido a sua persistência e estabilidade química, os quais são resistentes à degradação química, física e/ou biológica. Muitas técnicas de tratamento de água como cloração, fervura e desinfecção são ineficazes na remoção desses elementos.

Várias tecnologias passaram a serem criadas e empregadas para o tratamento dessas águas, porém os custos energético e financeiro são considerados altos, assim, constituindo um obstáculo ao tratamento [3]. Neste sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias alternativas para tratamento de efluentes líquidos oriundos de atividades que utilizam metais pesados a fim de se evitar possíveis problemas ambientais e de saúde relacionados à presença desses metais em corpos hídricos.

Segundo [4], os principais métodos convencionais para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas incluem a precipitação química, troca iônica, oxidação/redução química, osmose reversa, eletrodialise, ultrafiltração, entre outros.

Devido ao aumento na geração de efluentes contaminados com metais pesados e ao alto custo envolvido nos métodos de tratamento tradicionais, meios alternativos vêm ganhando força no processo de tratamentos desse tipo de resíduo [5].



Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos.

[6] estudaram o comportamento da adsorção de alguns adsorventes de baixo custo, como carvão vegetal de casca de amendoim, cinzas volantes e zeólita natural, com relação aos íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , a fim de considerar sua aplicação na purificação de águas residuais de acabamento de metais. Parâmetros como pH, tempo de contato e concentração inicial de metal foram estudados. O pH ótimo para remoção de cobre e zinco foi 6 no caso do carvão de casca de amendoim e zeólita natural, e 8 no caso de cinzas volantes. Os resultados mostraram que carvão de casca de amendoim, cinza volante e zeólita natural têm potencial para remover espécies catiônicas de metais pesados de águas residuais industriais na ordem: cinza volante < carvão vegetal de casca de amendoim < zeólita natural.

[7] investigaram a eficiência de tratamentos químicos em casca, bagaço e casca com bagaço de laranja, com o intuito de tratar efluentes aquosos contaminados por cromo (III). A modificação refere-se a alteração da estrutura química dos resíduos de laranja com hidróxido de sódio e ácido cítrico. Foram realizados ensaios em sistemas de batelada contendo cromo, sendo as concentrações determinadas através de um espectrofotômetro de absorção atômica com chama. Analisou-se a adsorção em função do pH, tempo de contato, concentração do metal, capacidade de dessorção e fatores termodinâmicos. As modificações foram constatadas no infravermelho pelo surgimento de um pico em 1730 cm^{-1} , o qual se refere aos grupos carboxilatos. O tempo necessário para o sistema de adsorção atingir o equilíbrio foi de cerca de 500 minutos e a cinética segue um comportamento descrito pela equação de pseudo-segunda ordem.

[8] realizaram um estudo sobre a utilização de um novo adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) na remoção íons metálicos tóxicos (Ni, Cd, Cu e Zn) em águas de abastecimento. Os ensaios de adsorção mostraram que o adsorvente desenvolvido tem afinidade pelos metais estudados. Através das isotermas de adsorção verificou-se que o melhor ajuste aos dados experimentais foi pela isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,96$) e a maior capacidade de adsorção foi encontrada para o Cd^{2+} seguido pelo Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} .

[9] realizaram um planejamento fatorial fracionário para investigar os efeitos de cinco variáveis (concentração do metal, pH, massa de adsorvente, temperatura e agitação) sobre o processo de adsorção de metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) em adsorvente obtido a partir da vagem seca de feijão modificada com ácido tânico. Os autores concluíram que as variáveis concentração inicial do metal, pH e massa de adsorvente foram as variáveis significativas. Temperatura e agitação não apresentaram efeitos significativos isoladamente. Alguns efeitos de interação também foram observados mostrando, portanto, a importância do uso de planejamento fatorial nesse tipo de estudo.



[10] avaliaram a capacidade do bagaço de cana-de-açúcar (quimicamente modificado) na retenção de íons metálicos Pb^{2+} . A modificação do material foi feita através do tratamento com ácido sulfúrico ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Os ensaios de adsorção foram desenvolvidos pelo método do banho finito. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 30, 45 e 60°C com tempo de equilíbrio de 24 horas. A solução remanescente foi analisada por técnica de espectrofotometria para determinação da concentração do metal. Os resultados experimentais mostraram a maior capacidade de adsorção foi alcançada para a temperatura de 30°C , sendo de aproximadamente 4,8 mg de metal adsorvido por grama de adsorvente.

[11] realizaram a caracterização da biomassa do fruto da planta (*Spondias mombin L.*) para avaliar seu potencial para produção de carvões ativados. Os autores verificaram em sua composição 37,69% de lignina, 66,66% de holocelulose, 54,22% de celulose e 12,44% de polioses. Verificaram ainda que, nas análises térmicas, vários componentes se degradaram em temperaturas acima de 300°C , principalmente os componentes lignocelulósicos. Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que a biomassa tem poucos poros naturais e o infravermelho identificou vários componentes, como água, ácidos e componentes lignocelulósicos. Concluindo que, por causa desses constituintes e do teor de cinzas e carbono fixo, além dos processos térmicos, a biomassa de cajá é um material interessante para a produção de carvão ativado.

Nesse contexto, os biocarvões aparecem como uma alternativa eficiente de baixo custo para a remoção de contaminantes como os metais pesados. Sua larga aplicabilidade deriva de seus enormes volumes de microporos e mesoporos, que resultam em uma elevada área superficial.

Como os metais pesados não são biodegradáveis é preciso que seus efluentes passem pelo processo de remoção desses íons contaminantes antes do descarte na natureza. Neste sentido, este trabalho tem o objetivo de investigar a produção e utilização do biocarvão obtido a partir do endocarpo do fruto do cajá na remoção de metal pesado (Pb^{2+}) por meio de um estudo cinético e um planejamento experimental.

MATERIAL E MÉTODOS

Adsorvente

O adsorvente usado neste trabalho foi o biocarvão obtido a partir da carbonização controlada do resíduo fibroso do endocarpo do fruto da cajazeira (*Spondias mombin*). O material *in natura* foi lavado em água destilada e seco para, em seguida, ser triturado em moinho de facas, classificado granulometricamente em agitador vibratório de peneiras, sendo selecionado o material com granulometria de 24 mesh (Figura 1). A sintetização do carvão foi realizada em mufla, programada com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sequencialmente em 3 etapas de aquecimento, a primeira com duração de 30 min a 100°C , a segunda e terceira etapas tiveram

ambas, duração de 60 min, a 200 e 30° C, respectivamente. Por fim, o carvão foi resfriado em duas etapas, a primeira por 30 min na própria mufla e, a segunda, também por 30 min em dessecador.



Figura 1. Resíduo do endocarpo do cajá *in natura* a 24 mesh.



Figura 2. Biocarvão obtido a partir do endocarpo do cajá.

O rendimento percentual em massa da produção do carvão foi determinado pela Equação 1.

$$\%Rend = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (1)$$

Em que m_i refere-se à massa do resíduo *in natura*, antes da carbonização e, m_f é a massa do carvão obtido ao final do aquecimento.

Solução de íons Pb^{2+}

Foi preparada uma solução estoque de nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$, grau analítico, marca Dinâmica, com concentração de 1000 mg de $Pb^{2+} \cdot L^{-1}$. Soluções aquosas de íons Pb^{2+} de diferentes concentrações foram preparadas a partir de diluições da solução estoque. Esses íons foram escolhidos como adsorbato nos testes de adsorção. A concentração de íons Pb^{2+} remanescente nas soluções foi determinada por titulometria de complexação, conforme descrito por [12].

Planejamento Experimental

Para se determinar as melhores condições de trabalho para o estudo de adsorção de íons metálicos utilizando-se como adsorvente o biocarvão obtido do endocarpo do cajá, um planejamento composto central 2^3 com três repetições no ponto central foi empregado, variando os parâmetros massa de adsorvente, pH e velocidade de agitação, conforme apresentado na Tabela 1, tendo como variável resposta a capacidade de remoção do íon metálico (% Remoção).

Tabela 1. Condições utilizadas no planejamento experimental.

Níveis do Fator	Fatores		
	Massa de adsorvente (g)	pH	Agitação (rpm)
-1	0,1	4,0	10
0	0,3	7,0	30
+1	0,5	10,0	50



O pH das soluções foi ajustado através do uso de soluções e hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambos à 0,1 mol.L⁻¹, sendo o pH das soluções determinado por um pHmetro digital da marca Ion.

Para se determinar a quantidade de chumbo removida da solução utilizou-se a Equação 2.

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Em que C_0 e C_t (mg.L⁻¹) são as concentrações iniciais dos metais ($t = 0$) e no tempo t , respectivamente. Para a avaliação dos resultados obtidos no planejamento experimental, utilizou-se um *software* estatístico para se realizar a Análise de Variância e gerar a superfície de resposta e o diagrama de Pareto.

Cinética de Adsorção

Os ensaios da cinética de adsorção do íon Pb²⁺ foi realizada no seguinte sistema de trabalho, 100 mL de solução contendo 500 mg.L⁻¹ de Pb²⁺; pH 7,0; 0,2 g de adsorvente; à 25°C e 50 rpm. Os intervalos de tempo foram pré-estabelecidos, as amostras foram recolhidas com o auxílio de seringa plástica descartável e, em seguida, filtradas em papel filtro qualitativo. A determinação da capacidade adsorviva do biocarvão em cada intervalo de tempo (q_t) foi obtida pela Equação 3.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3)$$

Em que q_t (mg.g⁻¹) denota a capacidade de adsorção de corante por grama de adsorvente, C_0 e C_e (mg.L⁻¹) as concentrações do corante no início e no equilíbrio, respectivamente, V o volume da solução, e m a massa de adsorvente (g).

Os dados experimentais foram comparados pelo ajuste com os modelos de pseudo-primeira ordem [13] e pseudo-segunda ordem [14], através de regressão não-linear, representados pelas Equações 4 e 5, respectivamente:

$$q_1 = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_2 = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

Em que k_1 (min⁻¹) e k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) são as constantes dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, respectivamente, e q_1 e q_2 são os valores teóricos da capacidade de biossorção a qualquer tempo, t .



A análise de regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando-se um software estatístico e a precisão do ajuste dos dados foi medida pela avaliação do Coeficiente de Determinação (R^2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sintetização do Biocarvão

A partir da determinação das massas do material *in natura*, antes do aquecimento, e carbonizado, após o aquecimento, pode-se calcular o rendimento percentual da produção do biocarvão, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento obtido na produção do biocarvão.

	m cápsula (g)	m amostra (g)	m cápsula + amostra seca (g)	Rendimento (g)	Rendimento (%)
Cápsula 1	52,4647	12,0092	54,1021	1,6374	13,63
Cápsula 2	53,9818	12,0233	55,6342	1,6524	13,74

Verificou-se um rendimento médio de 13,69% na sintetização do biocarvão, o que pode ser explicado pela composição do endocarpo *in natura*, formado basicamente de materiais lignocelulósicos. Sendo que esses compostos durante a carbonização são convertidos principalmente em CO_2 e H_2O , o que explica a significativa perda de massa. Materiais de origem vegetal são compostos por uma série de substâncias, e elas podem ser classificadas em dois grupos: as que compõem o conteúdo celular, principalmente proteínas, gorduras, carboidratos solúveis, pectina (também um tipo de carboidrato) e outros constituintes solúveis em água, e as componentes da parede celular, constituídas basicamente de celulose, hemicelulose (carboidratos), lignina, proteína danificada pelo calor, proteína da parede celular e minerais (cinzas) [15] e [16]. Para fins de comparação, o caroço de cajá analisado por [16] apresentou o seguinte conteúdo percentual: 40,5 % de conteúdo celular e 59,5% de parede celular, sendo 12,7% de hemicelulose, 32,2% de celulose e 14,6% de lignina. A partir desses dados, pode-se concluir que a amostra *in natura* é constituída de água, ácidos, lignina e compostos celulósicos. Resultados semelhantes foram obtidos para esse material por [11].

Planejamento Experimental e Análise Estatística

Foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 , com 3 repetições no ponto central, com o objetivo de investigar a influência de 3 variáveis experimentais sobre a remoção de íons Pb^{2+} . As variáveis avaliadas foram pH, massa de adsorvente e velocidade de agitação. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3. A variável resposta escolhida foi o percentual de remoção do íon metálico (%Remoção).

Tabela 3. Resultados obtidos no planejamento composto central.

Ensaio	pH	Massa de adsorvente (g)	Agitação (rpm)	%Remoção
1	-1 (4,0)	-1 (0,1)	-1 (10)	12,23
2	+1 (10,0)	-1 (0,1)	-1 (10)	86,75
3	-1 (4,0)	+1 (0,5)	-1 (10)	60,26
4	+1 (10,0)	+1 (0,5)	-1 (10)	81,78
5	-1 (4,0)	-1 (0,1)	+1 (50)	25,48
6	+1 (10,0)	-1 (0,1)	+1 (50)	86,75
7	-1 (4,0)	+1 (0,5)	+1 (50)	71,85
8	+1 (10,0)	+1 (0,5)	+1 (50)	53,63
9	0 (7,0)	0 (0,3)	0 (30)	78,47
10	0 (7,0)	0 (0,3)	0 (30)	75,16
11	0 (7,0)	0 (0,3)	0 (30)	78,47

Os testes de significância são úteis para aferir a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados. Tais testes são baseados na Análise de Variância (ANOVA) e requerem a obtenção de alguns parâmetros estatísticos, como a média e somas dos quadrados dos desvios. Portanto, para avaliar a qualidade do ajuste do modelo, utilizou-se os dados da Tabela 4. O ajuste do modelo também foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que foi igual a 0,8773 para a remoção do íon metálico, o que indica um bom ajuste entre os dados experimentais e os dados do modelo.

Tabela 4. Análise de Variância para o processo de remoção do íon Pb^{2+} .

ANOVA; Var.:%Rem; R-sqr=,87733; Adj: ,69332 (Spreadsheet1) 2**(3-0) design; MS Pure Error=3,652033 DV: %Rem

	SS	df	MS	F	P
(1)pH	2418,254	1	2418,254	662,1663	0,001507
(2)m	396,352	1	396,352	108,5291	0,009089
(3)Agit	1,370	1	1,370	0,3750	0,602640
1 by 2	2194,200	1	2194,200	600,8160	0,001660
1 by 3	350,993	1	350,993	96,1088	0,010245
2 by 3	111,080	1	111,080	30,4158	0,031340
Lack of Fit	757,839	2	378,920	103,7558	0,009546
Pure Error	7,304	2	3,652		
Total SS	6237,390	10			

Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações (Tabela 5) foram obtidos através dos cálculos das estimativas por intervalo de confiança e o teste das hipóteses para os coeficientes.

Tabela 5. Coeficientes de regressão para a remoção do íon metálico.

Effect Estimates; Var.:%Rem; R-sqr=,87733; Adj:,69332 (Spreadsheet1) 2**(3-0) design; MS Pure Error=3,652033

DV: %Rem

	Effect	Std.Err. Pur.Err	t(2)	p	-95,% Cnf.Lim	+95,% Cnf.Lim	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% - Cnf.Lim	+95,% - Cnf.Lim
Mean/ Interc.	64,6209	0,5761	112,1507	0,000079	62,1417	67,1001	64,62	0,5761	62,1417	67,1001
(1)pH	34,7725	1,3513	25,7326	0,001507	28,9583	40,5867	17,38	0,6756	14,4792	20,2933
(2)m	14,0775	1,3513	10,4177	0,009089	8,2633	19,8917	7,03	0,6756	4,1317	9,9458
(3)Agit	-0,8275	1,3513	-0,6124	0,602640	-6,6417	4,9867	-0,41	0,6756	-3,3208	2,4933
1 by 2	-33,1225	1,3513	-24,5115	0,001660	-38,9367	-27,3083	-16,56	0,6756	-19,4683	-13,6542
1 by 3	-13,2475	1,3513	-9,8035	0,010245	-19,0617	-7,4333	-6,62	0,6756	-9,5308	-3,7167
2 by 3	-7,4525	1,3513	-5,5151	0,031340	-13,2667	-1,6383	-3,72	0,6756	-6,6333	-0,8192

Após a realização dos experimentos e análise dos resíduos, foi obtido um modelo matemático que representa o processo de remoção do íon metálico. A construção de modelos matemáticos empíricos emprega funções polinomiais lineares ou quadráticas que dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização. O modelo obtido nesse caso é dado pela Equação 08:

$$\%Rem. = 64,62 + 17,39pH + 19,89mass.ads. - 0,41Agit. - 16,56pH*mass.ads. - 6,62pH*Agit. - 3,73mass.ads.*Agit. \quad (8)$$

A Figura 3 apresenta o gráfico de Pareto com um nível de confiança de 95% para o cálculo dos efeitos lineares e os efeitos de interação de primeira ordem para valores absolutos. A magnitude de cada efeito é representada através das barras e uma linha tracejada correspondente ao valor de $p = 0,05$ que indica o quanto deve ser grande o efeito para ter significado estatístico. O diagrama de Pareto apresentado na Figura 3 mostra que todas as variáveis e interações estudadas apresentaram efeitos significativos ($p \leq 0,05$) na remoção do íon Pb^{2+} , com exceção da variável agitação, que não apresenta influência sobre o processo de adsorção. Verifica-se que as variáveis que mais influenciam o processo são o pH e a massa de adsorvente, seguida pela interação dessas duas variáveis.

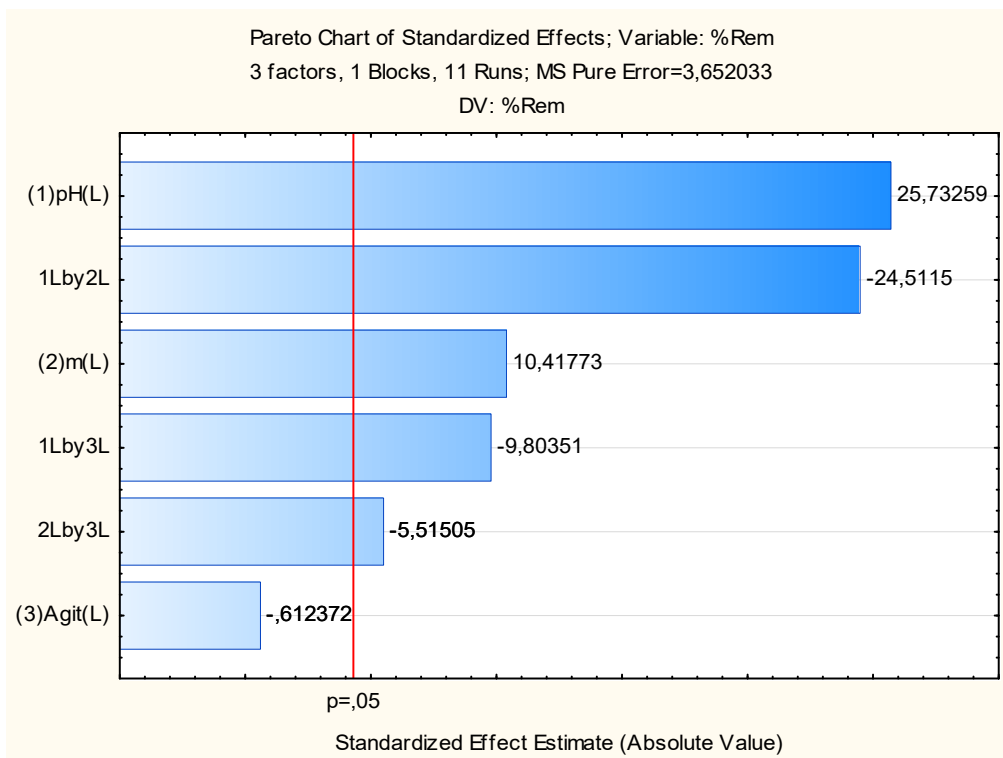


Figura 3. Diagrama de Pareto para a adsorção de Pb^{2+} em biocarvão do endocarpo do cajá.

Os dados do planejamento experimental também foram usados para gerar a superfície de resposta para o sistema em estudo, a qual é apresentada na Figura 4. É possível verificar a partir da superfície de resposta que a eficiência de remoção do íon metálico é incrementada pelo aumento no pH e na massa de adsorvente utilizada nos ensaios.

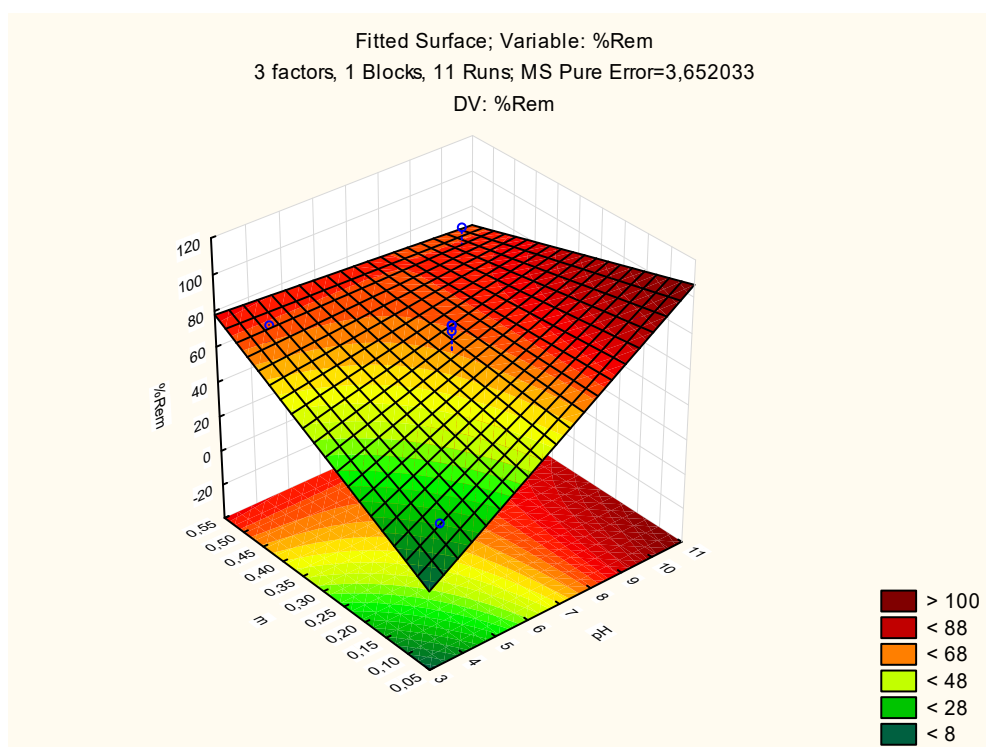


Figura 4. Superfície de Resposta para a adsorção de Pb^{2+} em biocarvão do endocarpo do cajá.

Cinética de adsorção

O intervalo de tempo necessário ao pleno desenvolvimento do fenômeno de adsorção é um fator muito importante nesse processo. O efeito do tempo de contato na adsorção de íons Pb^{2+} em biocarvão obtido do endocarpo do cajá é mostrado nas Figuras 5 e 6. Percebe-se que o comportamento cinético da adsorção nesse material apresenta dois estágios distintos, uma primeira etapa rápida (3 min), em que a adsorção é rápida, e uma segunda etapa, bem mais lenta que a anterior. Em que a quantidade final adsorvida chega a $40,0 \text{ mg.g}^{-1}$.

Os modelos de cinética de adsorção podem ser usados para explicar o mecanismo e as características do processo de adsorção. As Figuras 5 e 6 apresentam os ajustes dos dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. A Tabela 6 apresenta os valores de q_1 , k_1 , q_2 , k_2 e R^2 , que foram obtidos usando análise de regressão não-linear, de acordo com as Equações 4 e 5.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Pb^{2+} em biocarvão de cajá.

Parâmetros	Condições (500 mg.L^{-1} ; $0,2 \text{ g}$; 30 rpm)
Pseudo-primeira ordem	
$q_1 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	35,01
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,1406
R^2	0,9773
Pseudo-segunda ordem	
q_2	37,39
k_2	0,0520
R^2	0,9909

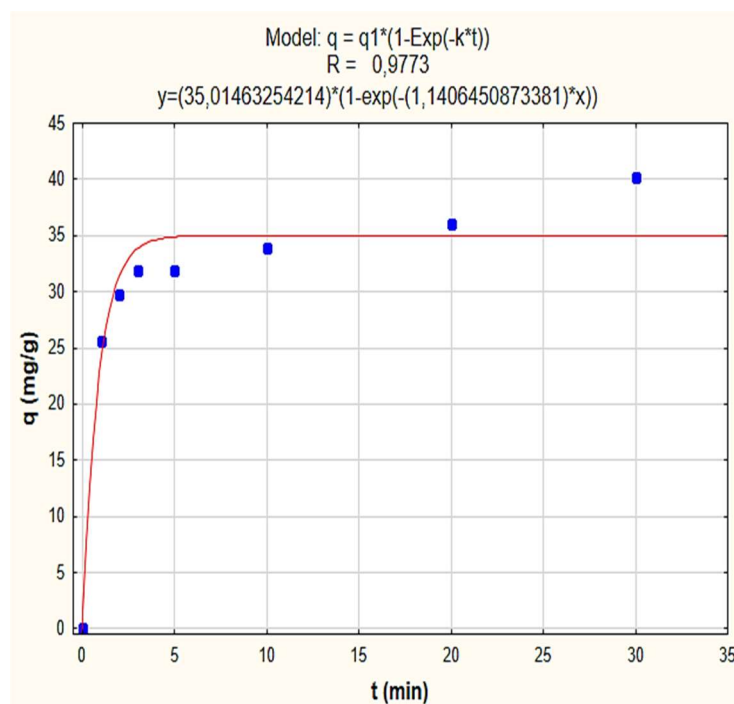


Figura 5. Cinética de pseudo-primeira ordem para a adsorção de Pb^{2+} em biocarvão de cajá.

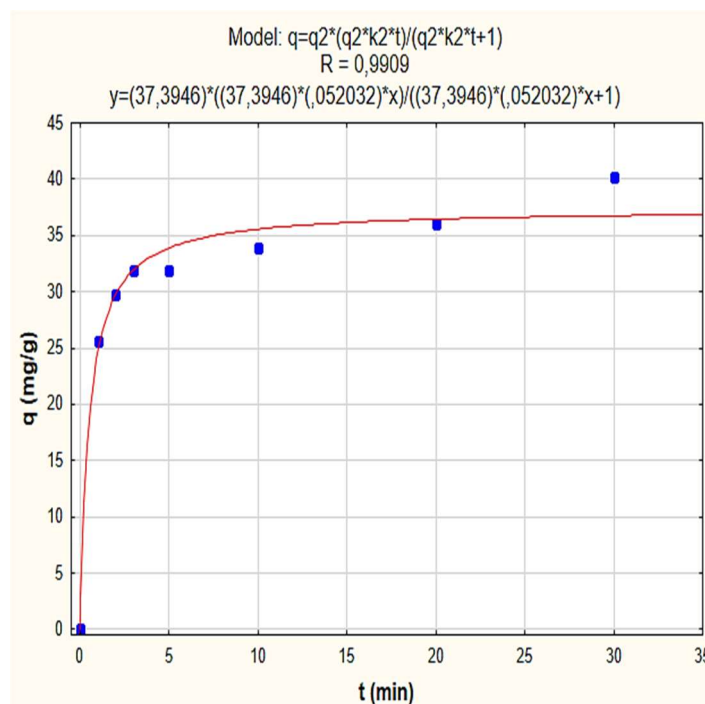


Figura 6. Cinética de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Pb^{2+} em biocarvão de cajá.

Os elevados valores para o Coeficiente de Determinação (R^2) demonstram que o modelo de pseudo-segunda ordem (0,9909) é mais adequado que o modelo de pseudo-primeira ordem para descrever a cinética de adsorção do íon Pb^{2+} em biocarvão do endocarpo do cajá. De acordo com [17], o modelo de pseudo-segunda ordem prevê a quimissorção como mecanismo predominante e sugere que a camada limite de resistência não é limitante para o processo.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, o biocarvão obtido a partir da carbonização controlada do resíduo do endocarpo do fruto do cajá foi testado como adsorvente para remover o íon Pb^{2+} de soluções aquosas sob diferentes condições operacionais. A análise de variância realizada sobre os dados obtidos a partir de planejamento experimental fatorial 2^3 indica que as variáveis pH e massa de adsorvente são, nessa ordem, significativamente importantes sobre o processo de adsorção, sendo obtido um máximo de remoção de 86,75% do íon metálico. A Análise de Variância apresentou um R^2 de 0,8773, que diz respeito à fração de variação explicada pelo modelo matemático.

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram suficientemente descritos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, apresentando elevados valores de R^2 , 0,9773 e 0,9909, respectivamente. O equilíbrio é atingido a partir de 3 min, sendo a capacidade máxima de adsorção igual 40,0 mg de Pb^{2+} por grama de adsorvente.

Os resultados apresentados revelam que o biocarvão obtido pela carbonização do resíduo do endocarpo do fruto da cajazeira (*Spondias mombin*) é ótima alternativa para a remoção de



íons metálicos em meio aquoso, por serem caracterizados pelo baixo custo de produção e oferecer um elevado potencial de remoção desses contaminantes.

REFERÊNCIAS

- [1] ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, n. 1, p. 77-86, 2015.
- [2] FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of environmental management**. v. 92 p. 407-418. 2011.
- [3] REDDY, D. H. K.; LEE, S. M. Water pollution and treatment technologies. *Environmental & Analytical Toxicology*, v. 2, n. 5, p. 1-2, 2012.
- [4] SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource technology**. v. 99. p. 6017-6027. 2008.
- [5] AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química nova**, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2000.
- [6] SALAM, O. A.; REIAD, N. A.; EISHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metal from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of advanced research**. v. 2. p. 297-303. 2011.
- [7] SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.
- [8] PIGATTO, J.; BRANDLER, D.; CALDART, F.; VARGAS, G. D. P.; LUZ, C.; DERVANOSKY, A. Adsorvente de coco de jerivá (*Syagrusromanzoffiana*) aplicado a adsorção de metais pesados presentes em águas de abastecimento. In: 12º ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO. Gramado – RS. 2018.
- [9] RAULINO, G. S. C.; SILVA, L. S.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; OLIVEIRA, F. F.; NASCIMENTO, R. F. Biossorção de íons tóxicos pela vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) modificada com ácido tânico: estudo usando planejamento fatorial. In: 12º ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO. Gramado – RS. 2018.
- [10] PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **Revista Holos**. v. 8. p. 3-18. 2018.
- [11] NUNES, E. N.; ROCHA, A. P. T.; ARAÚJO, G. T.; PAZ, A. P.; RODRIGUES, L. M. de S.; BATISTA, R. S. de A.; MELO, T. B. L. Characterization of yellow mombin biomass (*Spondias mombin L.*) for production of activated carbon. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 135, p. 3281–3288. 2019.
- [12] MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Análise Química Quantitativa. 6 ed. LTC Editora. Rio de Janeiro. 2002.
- [13] ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: isotherm study in single and binary systems. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 86-93. 2015.
- [14] HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 76, p. 822–827. 1998.
- [16] FIUZA JUNIOR, R. A. **Valorização de caroços de frutas regionais e captura de CO₂**, Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 47 p., 2016.
- [15] VAN SOEST, P. J. **Nutritional ecology of the ruminant**. 2.ed. New York: Cornell University Press, 1994. 476p.
- [17] MEILI, L.; LINS, P. V. S.; COSTA, M. T.; ALMEIDA, R. L.; ABUD, A. K. S.; SOLETTI, J. I.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H.; SELLAOUI, L.; CARVALHO, S. H. V.; ERTO, A. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: experimental investigation and phenomenological modelling. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**. vol. 141. p. 60–71. 2019.